

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-238127

(43)Date of publication of application : 27.08.2003

(51)Int.Cl.

C01B 31/02

(21)Application number : 2002-037433

(71)Applicant : JAPAN FINE CERAMICS CENTER

(22)Date of filing : 14.02.2002

(72)Inventor : KUSUNOKI MICHIO

SUZUKI TOSHIYUKI

HONJO CHIZURU

AOKI MASAJI

(54) METHOD OF MANUFACTURING CARBON NANOTUBE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of manufacturing a carbon nanotube in large quantities and effectively.

SOLUTION: The method of manufacturing the carbon nanotube is that on a surface of carbon structure having a pore and/or a hole (a mesh structure, a through hole structure, or porous structure) a covalent bonding metal carbide raw material is arranged, and heated under a vacuum condition. Another method is that the covalent bonding metal carbide is heated under a specific vacuum condition in the presence of a kind of gas selected from among CO gas, CO₂ gas, fluorine gas, CF₄ gas, oxygen gas, and water vapor. For both the methods, the heating temperature is preferably 1,000 to 2,000°C. Thereby only the carbon nanotube is recovered by perfectly decomposing the covalent bonding metal carbide.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

13.01.2005

BEST AVAILABLE COPY

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-238127

(P2003-238127A)

(43) 公開日 平成15年8月27日 (2003.8.27)

(51) Int.Cl.

C 0 1 B 31/02

識別記号

1 0 1

F I

C 0 1 B 31/02

テームコード (参考)

1 0 1 F 4 G 0 4 6

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-37433 (P2002-37433)

(22) 出願日 平成14年2月14日 (2002.2.14)

(71) 出願人 000173522

財団法人ファインセラミックスセンター
愛知県名古屋市熱田区六野二丁目4番1号

(72) 発明者 楠 美智子

名古屋市熱田区六野二丁目4番1号 財団
法人ファインセラミックスセンター内

(72) 発明者 鈴木 敏之

名古屋市熱田区六野二丁目4番1号 財団
法人ファインセラミックスセンター内

(74) 代理人 100094190

弁理士 小島 清路 (外1名)

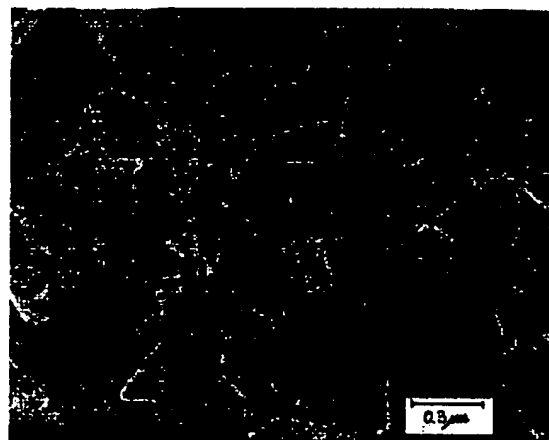
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 カーボンナノチューブを大量に且つ効率的に製造する方法を提供する。

【解決手段】 本製造方法は、孔及び／又は穴を備えるカーボン製構造体（網状構造体、貫通孔を有する構造体、多孔質構造体等）の表面に共有結合性金属炭化物原料を配設し、真空下で加熱するものである。また、他の製造方法は、所定の真空下にある共有結合性金属炭化物原料を、COガス、CO₂ガス、フッ素ガス、CF₄ガス、酸素ガス及び水蒸気から選ばれる少なくとも1種のガスの存在下で加熱するものである。いずれの方法も、加熱温度は1,000～2,000℃であることが好ましい。共有結合性金属炭化物を完全分解することによって、カーボンナノチューブのみを回収することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 孔及び／又は穴を備えるカーボン製構造体の表面に共有結合性金属炭化物原料を配設し、真空下で、該共有結合性金属炭化物が分解して該共有結合性金属炭化物の表面から共有結合性金属原子が失われる温度に加熱して、該共有結合性金属炭化物の表面から生成及び成長するカーボンナノチューブを製造することを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項2】 上記カーボン製構造体は、網状構造体、貫通孔を有する構造体、及び多孔質構造体から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項3】 真空下にある共有結合性金属炭化物原料を、COガス、CO₂ガス、フッ素ガス、CF₄ガス、酸素ガス及び水蒸気から選ばれる少なくとも1種のガスの存在下で加熱し、該共有結合性金属炭化物の表面から生成及び成長するカーボンナノチューブを製造することを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項4】 上記加熱温度が1,000～2,000℃である請求項1乃至3のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カーボンナノチューブを大量に製造する方法に関する。本発明の製造方法によって得られるカーボンナノチューブは、電子材料、電子源、エネルギー源等に広く利用される。

【0002】

【従来の技術】近年、電子デバイス等の電子材料分野、電界放出型電子源及びフラットパネルディスプレイ等の電子源分野、水素貯蔵及びナノポンプ等のエネルギー分野等への応用のためにカーボンナノチューブやカーボンナノチューブ膜の検討が活発に行われている。最近では、上記分野に適したカーボンナノチューブの性質が特定されつつあり、カーボンナノチューブを大量に製造する方法が検討されている。例えば、グラファイト電極をアーク放電する方法、触媒の存在下で炭化水素を気相熱分解する方法、グラファイトをレーザーで昇華する方法等である。また、本発明者らもSiC単結晶を用いて真空下で加熱してカーボンナノチューブを製造する方法を見出したが、大量に製造する方法については言及していない（特開平10-265208号公報参照）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】SiCの真空加熱によりカーボンナノチューブを製造する場合、触媒を不要とする利点があるものの、原料であるSiCの状態に関わらず、カーボンナノチューブはSiCの表面からのみ成長し、形成される。そのため、塊状あるいは粉末が凝集した状態のSiCを原料としてそのまま熱処理すると、カーボンナノチューブの収率が低下するといった問題が

ある。本発明の目的は、カーボンナノチューブを大量に且つ効率的に製造する方法を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】第1の観点に関わるカーボンナノチューブの製造方法は、孔及び／又は穴を備えるカーボン製構造体の表面に共有結合性金属炭化物原料を配設し、真空下で、該共有結合性金属炭化物が分解して該共有結合性金属炭化物の表面から共有結合性金属原子が失われる温度に加熱して、該共有結合性金属炭化物の表面から生成及び成長するカーボンナノチューブを製造することを特徴とする。このカーボン製構造体としては、網状構造体、貫通孔を有する構造体、多孔質構造体等が挙げられる。また、第2の観点に関わるカーボンナノチューブの製造方法は、真空下にある共有結合性金属炭化物原料を、COガス、CO₂ガス、フッ素ガス、CF₄ガス、酸素ガス及び水蒸気から選ばれる少なくとも1種のガスの存在下で加熱し、該共有結合性金属炭化物の表面から生成及び成長するカーボンナノチューブを製造することを特徴とする。上記製造方法において、加熱温度は1,000～2,000℃とすることができる。

【0005】

【発明の効果】第1の観点の発明によれば、孔及び／又は穴を備えるカーボン製構造体の表面に配設された共有結合性金属炭化物の全表面からカーボンナノチューブを成長させ、大量に且つ効率的に製造することができる。また、カーボン製構造体は、カーボンナノチューブをはじめ、共有結合性金属炭化物原料及びその分解生成物に影響を及ぼすことがないので、製造されたカーボンナノチューブの回収も容易に行うことができる。また、第2の観点の発明によれば、共有結合性金属炭化物原料をCOガス、CO₂ガス、フッ素ガス、CF₄ガス、酸素ガス、水蒸気等のガスの存在下で加熱すると、共有結合性金属炭化物の分解が促進され、より短時間にカーボンナノチューブを製造することができる。更に、第1及び第2の観点の発明では、カーボンナノチューブの製造に際し、触媒を用いる必要がないので、後工程で触媒を除去する必要がない。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明を更に詳しく説明する。本発明のカーボンナノチューブの製造方法においては、共有結合性金属炭化物の分解により共有結合性金属原子を除去可能な限りにおいて、製造条件（真空度、加熱温度、加熱時間、昇温速度等）等を特に限定することなくカーボンナノチューブを大量に得ることができる。上記共有結合性金属炭化物原料としては特に限定されず、SiC及びB₄C等が挙げられる。本発明の製造方法においては、複数種類の共有結合性金属炭化物原料を同時に用いることも可能である。

【0007】カーボンナノチューブを得るための原料として用いられるSiCとしては特に限定されないが、結

晶形は α -SiCでも β -SiCでもいずれでもよい。また、単結晶でも多結晶でもよい。更に、焼結体であってもよい。また、 B_4C も特に限定されないが、単結晶でも多結晶でもよい。更に、焼結体であってもよい。

【0008】また、カーボンナノチューブを効率的に製造するために、共有結合性金属炭化物原料が微粒子であることが好ましく、その形状が球状あるいはそれに近い形状である場合にはその平均粒子径は、好ましくは0.1~3 μm 、より好ましくは0.2~2 μm 、更に好ましくは0.3~1 μm である。また、板状である場合にはその最大長さは、好ましくは0.1~100 μm 、より好ましくは0.2~50 μm 、更に好ましくは0.3~10 μm である。尚、厚さは通常、0.1~1 μm である。共有結合性金属炭化物原料の平均粒子径等大きさが大きすぎると、上記共有結合性金属炭化物の分解効率が悪くなる傾向にある。また、微粒子の中心部に未分解の共有結合性金属炭化物が残ることがあり、その中心部には乱れたグラファイトが形成されるおそれがある。

【0009】第1の観点に関わるカーボンナノチューブの製造方法において、上記共有結合性金属炭化物原料は、孔及び／又は穴を備えるカーボン製構造体の表面に配設される。上記構造体をカーボン製とするのは、加熱による分解、変形等が起こらないだけでなく、化学的に安定であるため、得られるカーボンナノチューブに加え、原料である共有結合性金属炭化物自身に悪影響を及ぼすことがないからである。

【0010】上記カーボン製構造体の形状は特に限定されないが、例えば、網状構造体、貫通孔を有する構造体、多孔質構造体等が挙げられる。上記構造体がどのような構造であっても、隣り合う共有結合性金属炭化物原料同士が密着あるいは凝集して、カーボンナノチューブの生成及び成長を妨げないように共有結合性金属炭化物原料が配置されるものが好ましい。孔又は穴の開口径の最大長さは、通常、0.05 μm ~1mmである。上記網状構造体としては特に限定されず、例えば角形、円形等の網の目を有するもの等が挙げられる(図3及び図4参照)。二次元の構造体でも三次元の構造体(立体メッシュ等)でもよい。上記網状構造体を用いて、共有結合性金属炭化物を加熱すると、分解生成物の排気が進行しやすく、真空度及び加熱温度を保持することが容易となり、カーボンナノチューブを大量製造しやすくなる。

【0011】また、貫通孔を有する構造体としては、断面が円形、楕円形、角形(ハニカム型等)等である貫通孔を備えるものであれば特に限定されない。貫通孔を有する構造体の一例を図5に示す。上記貫通孔の開口部が一方と他方の2箇所のみである構造体を用いる場合には、特に、貫通孔内部の共有結合性金属炭化物原料と外部空間との距離が長い場合には、加熱の進行とともに共有結合性金属炭化物の分解により生じる分解生成物が、貫通孔内の圧力上昇を導くことがある。更には、製造装

置の真空度が悪化することもある。また、温度の追従性が悪化し、貫通孔の中ほどに位置する共有結合性金属炭化物の分解が円滑に進まないことがある。共有結合性金属炭化物の分解をより円滑に進めるために、1つの貫通孔は別の開口部(図6の31b)に通じるようにする等個々の共有結合性金属炭化物原料がより構造体の外部空間に近い状態にあることが好ましい。

【0012】上記共有結合性金属炭化物原料を上記カーボン製構造体に配設する方法は特に限定されない。例えば、カーボン製構造体を共有結合性金属炭化物原料が分散した媒体に一定時間浸漬した後、引き上げて乾燥する等の方法が挙げられる。上記媒体を構成する溶媒は、上記カーボン製構造体の骨格を損なうものでなければどのようなものを用いてもよい。実用上、乾燥が容易で、揮発成分が有毒でないものが好ましい。その例としては、アセトン、エタノール等が挙げられる。上記媒体中の共有結合性金属炭化物の濃度は特に限定されないが、通常、0.1~3重量%、好ましくは0.3~1重量%である。尚、「上記構造体の表面に配設される」とは、上記共有結合性金属炭化物原料が構造体の内表面及び／又は外表面に配置することを意味する。構造体に設けられている孔や穴が深度大きい形状となっている場合でも、少なくとも上記構造体の外部空間につながるものであれば、どのような「表面」であってもよい。上記共有結合性金属炭化物原料が網状構造体に配設された状態を示す概略図を図7及び図8に示す。図7は上記共有結合性金属炭化物原料の大きさが上記網状構造体の網の目より小さく、構造体の骨格表面に配設されている状態を示す。図8は網状構造体の網の目の口径が上記共有結合性金属炭化物原料の粒径より小さく、網の目に載るように配設されている様子を示す。

【0013】第1の観点に関わるカーボンナノチューブの製造方法において、上記共有結合性金属炭化物を加熱する際の真空度は、好ましくは 10^{-1} ~ 10^{-10} Torrであり、より好ましくは 10^{-2} ~ 10^{-9} Torr、更に好ましくは 10^{-4} ~ 10^{-7} Torrである。また、加熱温度は、好ましくは1,000~2,000℃、より好ましくは1,200~1,900℃、更に好ましくは1,400~1,800℃である。上記真空度及び加熱温度のもとで、加熱時間は特に限定されないが、好ましくは1分~5時間、より好ましくは3分~3時間、更に好ましくは5分~2時間、特に好ましくは10分~1時間である。これらの条件をうまく組み合わせることにより、カーボンナノチューブを効率的に得ることが容易となる。加熱温度が高すぎるとカーボンナノチューブ自身が酸化してしまうことがある。尚、上記加熱は、通常、常温付近から目的の加熱温度まで昇温され、目的の温度に達してからその温度で一定時間保持される。上記加熱時間は目的の温度に達してから計測されるものである。常温付近から目的の加熱温度までの昇温

速度等の昇温方法は特に限定されない。即ち、目的の温度まで、一定の昇温速度で加熱してもよいし、段階的に昇温速度を変えてもよい。上記共有結合性金属炭化物を加熱する手段としては特に限定されず、電気炉、レーザービーム照射、直接通電加熱、赤外線照射加熱等の手段によることができる。

【0014】上記共有結合性金属炭化物の加熱が終了した後、降温されるが、その条件は特に限定されない。降温手段の例としては、一定速度で常温まで冷却する方法、上記目的の加熱温度より低い温度で一定時間保持した後冷却する方法等が挙げられる。冷却する手段は特に限定されない。また、共有結合性金属炭化物の加熱によって、共有結合性金属炭化物の分解、即ち、共有結合性金属原子の除去並びにカーボンナノチューブの生成及び成長が進行するが、上記共有結合性金属炭化物の加熱は目的の長さやチューブ径を有するカーボンナノチューブが得られた段階で終了してもよいし、共有結合性金属炭化物が完全に分解するまで続けてもよい。

【0015】第2の観点に関わるカーボンナノチューブの製造方法は、COガス、CO₂ガス、フッ素ガス、CF₄ガス、酸素ガス及び水蒸気から選ばれる少なくとも1種のガスの存在下でカーボンナノチューブを製造するものである。これらのガスが製造装置内に導入されることによって、共有結合性金属炭化物の分解が促進される。共有結合性金属炭化物原料のあらゆる表面からカーボンナノチューブの生成及び成長が起こる。これらのガスのうち、COガスが好ましい。また、これらのガスは1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。カーボンナノチューブの製造に際しては、これらのガスの導入時期は特に限定されず、共有結合性金属炭化物の加熱が始まる前に導入されてもよいし、共有結合性金属炭化物の昇温の途中で導入されてもよいし、目的の加熱温度に達してから導入されてもよい。また、ガスの導入量及び導入方法も限定されない。一度だけの導入でもよいし、複数回の導入でもよい。更に、連続導入であってもよいし、不連続導入であってもよいし、間欠導入でもよい。上記ガスが製造装置内に導入されることによって、共有結合性金属炭化物の分解が促進される。複数回の導入の際には、導入するガスの種類を変えてもよい。

【0016】また、本製造方法において、製造前の共有結合性金属炭化物原料がセットされた段階における製造装置内の真空度は、好ましくは 10^{-4} ～ 10^{-10} Torr、より好ましくは 10^{-4} ～ 10^{-7} Torrである。製造時に上記ガスが導入された時点で製造装置内の真空度は低下し、加熱によってSiCの分解が進行すれば、更に真空度が低下することがある。カーボンナノチューブ製造中の製造装置内の真空度は、好ましくは 10^0 ～ 10^{-5} Torr、より好ましくは 10^{-1} ～ 10^{-4} Torr、更に好ましくは 10^{-2} ～ 10^{-3} T

orrである。真空度が低下しすぎると、共有結合性金属炭化物原料がSiCである場合、SiCの粒子等の表面にSiO₂層が形成される等の異常が発生することがある。

【0017】第2の観点に関わるカーボンナノチューブの製造方法において、共有結合性金属炭化物の加熱温度は、好ましくは $1,000$ ～ $2,000$ ℃、より好ましくは $1,200$ ～ $1,900$ ℃、更に好ましくは $1,400$ ～ $1,800$ ℃である。上記真空度及び加熱温度のもとで、加熱時間は特に限定されないが、好ましくは1分～4時間、より好ましくは3分～3時間、更に好ましくは5分～2時間、特に好ましくは10分～1時間である。加熱温度が高すぎるとカーボンナノチューブ自身が酸化してしまうことがある。尚、加熱手段等については、上記第1の観点に関わるカーボンナノチューブの製造方法における記載と同様とすることができる。

【0018】カーボンナノチューブは、例えば、共有結合性金属炭化物原料がSiCである場合、SiCの表面からアモルファスグラファイトのキャップの生成が起こってから成長するものであるが、本製造方法の場合は、上記ガスの種類あるいは真空度、加熱条件等によって、そのキャップの生成の時期が異なってくる。そのため、上記ガスの存在下の製造条件、製造装置をはじめ、特に真空度、加熱時の昇温速度等の組み合わせは、より均一なカーボンナノチューブを製造するための重要な因子である。

【0019】第2の観点に関わるカーボンナノチューブの製造方法においては、同じ共有結合性金属炭化物原料を用いると、上記ガスの存在下で製造した場合には、単に真空中で製造した場合に比べ、より短時間で製造することができる。

【0020】第1及び第2の観点に関わるカーボンナノチューブの製造方法によって得られるカーボンナノチューブの長さは、通常、 10 ～ $5,000$ nmであり、好ましくは 200 ～ $1,000$ nmである。また、カーボンナノチューブの平均径は、通常、 2 ～ 10 nmであり、より好ましくは 2.5 ～ 8 nm、更に好ましくは 3 ～ 6 nmである。更に、上記条件によると、単層構造のカーボンナノチューブを得ることもできる。

【0021】第1及び第2の観点に関わるカーボンナノチューブの製造方法において、共有結合性金属炭化物原料は、完全分解して、製造系内に上記カーボン製構造体とカーボンナノチューブのみが残ることが好ましい。

【0022】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。平均粒子径が約 $0.5 \mu\text{m}$ のSiC粉末を試料とし、このSiC粉末をグラシーカーボン製の平板状に点在させ、カーボンヒーターを備える高温炉に入れ、炉内の真空度を 1×10^{-4} Torrとなるように拡散ポンプで排気した。常温から昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ で $1,200$

0℃まで加熱した。次いで、炉内の真空度が 1×10^{-2} TorrとなるようCOガスを導入しながら、1, 200℃から昇温速度17℃/分で1, 700℃まで加熱した。炉内の真空度が 1×10^{-2} Torrの状態、この温度を30分間保持した。その後、降温速度23℃/分で1, 000℃まで冷却し、更に常温まで放冷した。この熱処理により、カーボンナノチューブを得た。このカーボンナノチューブを透過型電子顕微鏡で観察したところ、カーボンナノチューブがSiCの全表面に形成されていることが確認できた(図1及び図2参照)。

【0023】尚、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、原料であるSiCを上記第1の観点に関わる製造方法において説明したカーボン製構造体の表面に配設させてCOガスの存在下でカーボンナノチューブを製造することができる。また、上記カーボン製構造体は、複数の構造体を積み重ねることができるものであってもよく、それによって、カーボンナノチューブの大量製造を行うことができる。更に、このカーボン製構造体を用いる場合、共有結合性金属炭化物の分解が進行し、共有結合性金属炭化物が完全分解してしまったりすると、少なくとも製造されたカーボンナノチューブが、散在することになる。従って、カーボンナノチューブを回収しや

すくするために、カーボン等からなるトレー等を備えた一体型の構造体としてもよいし、トレー等を備えた装置を用いることが好ましい。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で得られたカーボンナノチューブを示す説明図である。

【図2】図1の説明図の拡大図である。

【図3】二次元の網状構造体の一例を示す説明概略図である。

【図4】三次元の網状構造体の他の例を示す説明概略図である。

【図5】貫通孔を有する構造体の一例を示す説明概略図である。

【図6】貫通孔を有する構造体に別の貫通孔が設けられた例を示す説明概略図である。

【図7】網状構造体に共有結合性金属炭化物原料が配設されている様子を示す説明概略図である。

【図8】網状構造体の網の目に共有結合性金属炭化物原料が配設されている様子を示す説明概略図である。

【符号の説明】

1；二次元の網状構造体、2；三次元の網状構造体、3；貫通孔を有する構造体、4；共有結合性金属炭化物原料、11、31、31a及び31b；孔。

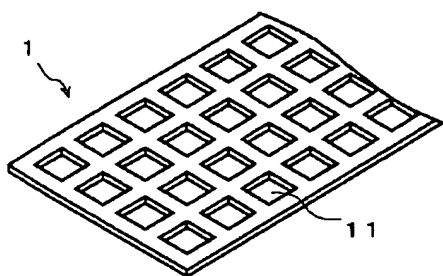
【図1】



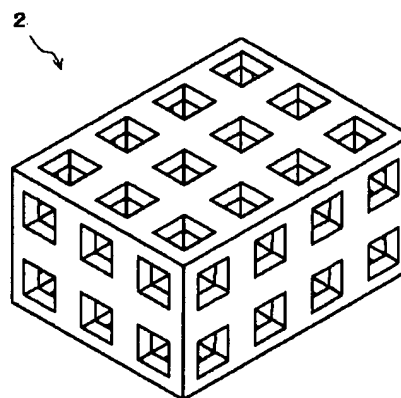
【图2】



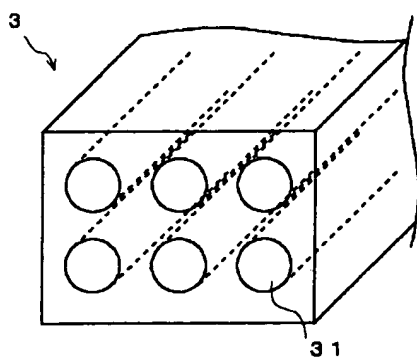
【图3】



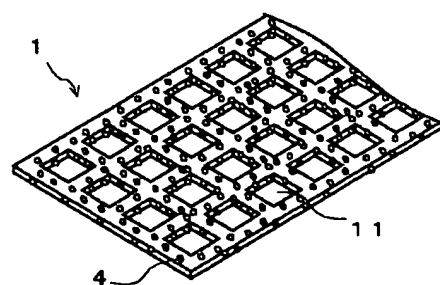
【图4】



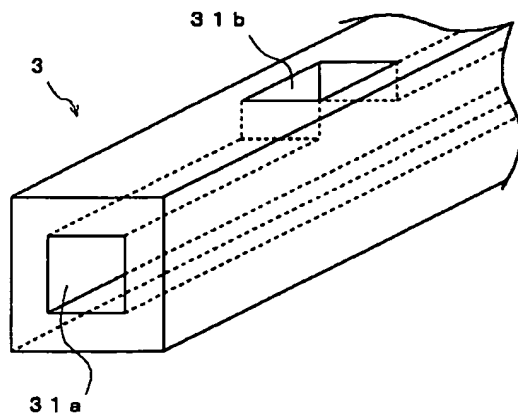
【图5】



【图7】



【図6】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 本庄 千鶴
名古屋市熱田区六野二丁目4番1号 財団
法人ファインセラミックスセンター内

(72)発明者 青木 正司
名古屋市熱田区六野二丁目4番1号 財団
法人ファインセラミックスセンター内
Fターム(参考) 4G046 CA02 CB01 CB09 CC01 CC02

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.